

BF14

유기전해액 중 탄소재료의 초기 전기화학적 특성 Initial Electrochemical Characteristics of Carbon in Organic Medium

도칠훈, 문성인, 염덕형*, 박천준*

한국전기연구소 전지기술연구팀, *(주)서통 전지기술연구소

환경친화성 및 성능 면에서 우수한 특성을 나타내는 리튬이온전지는 수계전해액을 유기전해액으로 대체함으로써 고전압화 할 수 있었다. 그러나 유기전해액의 채용에 따라 용액 중의 이온전도도가 감소하고, 환원전위영역에서 유기분자의 전기화학적 분해에 따라 전기량이 소모되고, 부생성물을 형성하는 문제점도 발생하였다. 부생성물로서는 용매에 불용인 부동태피막형태의 생성물이 전극표면에 형성되고, 부생 기체가 발생한다. 또한 리튬이온전지는 전기화학반응 중 host 재료의 형상변화가 적은 intercalation 재료를 정극과 부극에 사용함으로써 장수명화되었다. 전위, 용량, 가역성 면에서 가장 우수한 부극용 intercalation 재료는 층상구조의 탄소재료를 들 수 있다. 탄소재료의 우수한 특성에도 불구하고, 충전 초기의 비가역 용량의 발생으로 정극과 부극 재료 간의 material balancing에 있어서 부정적인 효과를 발생하고, 궁극적으로 전지의 핵심 특성인 에너지밀도를 저감하는 효과로 나타난다.

일반적으로 탄소부극재료의 충전 초기 비가역 용량 발생의 원인은 다음과 같다; 1) 탄소 전극 표면에서의 용매 분해. 2) 카르복실기, 수산기 및 탄화수소기 등의 표면 기능기와 리튬의 비가역 반응. 3) 탄소재료 구조내의 비가역적 리튬 삽입.

Dahn 등은 탄소의 표면 기능기의 반응에 대하여 정성/정량적인 분석을 하였으며, 수증기, 공기 및 산소 등의 활성기체에 노출 시 초기 비가역 용량이 증가함을 나타내었다. Jean 등은 petroleum coke의 초기 비가역 용량이 충전전기량에 비례하여 증가함을 보고하였다. Matsumura 등은 충전 전위를 제어하여 각 전위에서의 비가역 용량에 대한 연구결과를 보고한 바 있다. 1500°C에서 열처리한 탄소 film의 경우, 0.25V_{Li/Li+}와 0.01V_{Li/Li+} 사이의 비가역용량이 전체 비가역용량의 66%이며, 구조 중의 리튬 잔량이 66%임을 확인하였으며, 방전된 탄소전극의 구조 내부와 표면에 리튬이 잔유함을 확인하였다.

본 연구에서는 탄소재료의 초기 충전 전기량에 따른 비가역 용량 특성을 규명하였다. 연구 결과 Jean 등의 연구결과와 달리 초기 비가역 용량은 초기 충전 전기량에 대해 비선형의 관계임을 확인하였다. 대표적인 예로서 MPCF3000의 결과를 그림에 나타내었다. 본 관계를 100~350mAh/g 범위에서 유효한 polynomial 함수로 fitting한 바, $AhEff.(\%)=41.07 + 0.727Q_c - 0.00379Q_c^2 + 8.647E-6Q_c^2 - 7.258E-9Q_c^2$ 로 표현할 수 있었다.

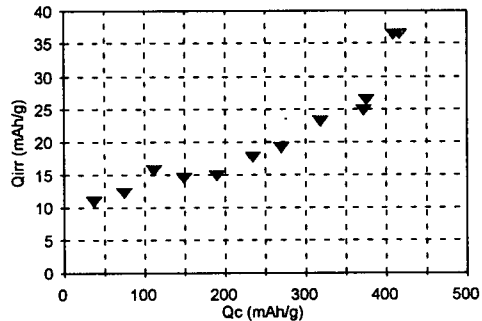


Fig. Initial irreversible specific capacity of MPCF3000 as the function of specific charge capacity.